

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 47 247 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 07 F 17/00
// C 07 F 7/00, 7/08

②1 Aktenzeichen: 195 47 247.0
②2 Anmeldetag: 18. 12. 95
④3 Offenlegungstag: 19. 6. 97

DE 195 47 247 A 1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Kaufmann, Wilhelm, Dipl.-Ing., 63322 Rödermark, DE; Streb, Johann, 65931 Frankfurt, DE; Wisser, Thomas, Dr., 65552 Limburg, DE; Rink, Thomas, 65812 Bad Soden, DE; Zenk, Roland, Dr., 65812 Bad Soden, DE; Riedel, Michael, Dr., 45130 Essen, DE; Cabrera, Ivan, Dr., 63303 Dreieich, DE

⑤4 Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in Produktgemischen

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in bei der Metallocensynthese anfallenden Produktgemischen, wobei eine Mischung, enthaltend ein Metalloen und eines oder mehrere organometallische Nebenprodukte, mit einem polaren Extraktionsmittel behandelt wird.

DE 195 47 247 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 97 702 025/459

13/22

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei der Metallocensynthese anfallen, insbesondere zur Abtrennung isomerer Metallocene, die bei der Synthese von Metallocenen entstehen.

Metallocene können, gegebenenfalls in Kombination mit einem oder mehreren Cokatalysatoren, als Katalysatoren für die Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen verwendet werden. Insbesondere werden als Katalysatorvorstufen halogenhaltige Metallocenkomplexe eingesetzt, die sich beispielsweise durch ein Aluminonoxan in einen polymerisationsaktiven kationischen Metallocenkomplex überführen lassen (EP-A-129 368).

Die Synthese von Metallocenen ist bekannt (US 4752597; US 5017714; US 5103030; EP-A-336128; EP-A-387690; EP-A-530647; EP-A-537686; EP-A-549900; H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger und R. Waymouth, *Angew. Chem.*, 107 (1995)1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 1143; M. Aulbach und F. Küber, *ChiuZ*, 28 (1994) 197). Dazu können Metallverbindungen, z. B. Metallalkoxide oder Metallhalogenide wie $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, mit unterschiedlichsten Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen umgesetzt werden. Bei der Synthese von Metallocenen können erhebliche Mengen organometallischer Nebenprodukte (z. B. Isomere) entstehen, die mit dem gewünschten Metallocen vermischt sind und dessen katalytische Eigenschaften beeinträchtigen können. Beispielsweise entstehen die für die Olefinpolymerisation besonders attraktiven Bisindenyl-Metallocene in der Regel als Gemisch von racemischen und meso-Formen. Oft ist jedoch nur eine dieser isomeren Verbindungen für die stereoselektive Polymerisation von Olefinen geeignet; das andere Isomer (im Falle der verbrückten Bis-indenylmetallocene ist das zumeist die meso-Form) hat häufig eine geringere Stereoselektivität und wird abgetrennt.

Die Isolierung eines gewünschten Metallocens kann durch vollständiges Lösen des bei der Synthese anfallenden Rohproduktes mit einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen (H.G. Alt et al., *J. Organomet. Chem.*, 472 (1994) S. 113), wobei durch anschließende fraktionierte Kristallisation oder fraktionierte Fällung eine Abreicherung unerwünschter organometallischer Nebenprodukte (z. B. Isomere) erfolgt. Da viele Metallocene in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur mäßig löslich sind, erfordert das vollständige Lösen des Rohproduktes große Lösungsmittelmengen, große Filterapparate und einen hohen Zeitaufwand. Diese Vorgehensweise ist mit teilweise erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden, wenn man höhere Reinheiten bestimmter Metallocene anstrebt. Für das vollständige Lösen werden zudem oftmals große Mengen toxischer oder umweltrelevanter Lösungsmittel eingesetzt. Außerdem sind viele Metallocene in gelöster Form empfindlich gegenüber Verunreinigungen wie Feuchtigkeitsspuren, Basen, protischen Verbindungen sowie thermischer Belastung.

Es bestand die Aufgabe ein einfaches, schonendes und wirkungsvolles Verfahren zur Abreicherung von bei der Metallocensynthese entstehenden organometallischen Nebenprodukten zur Verfügung zu stellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei der Metallocensynthese anfallen, wobei eine Mischung, enthaltend ein Metallocen und eines oder mehrere organometallische Nebenprodukte, mit einem polaren Extraktionsmittel behandelt wird.

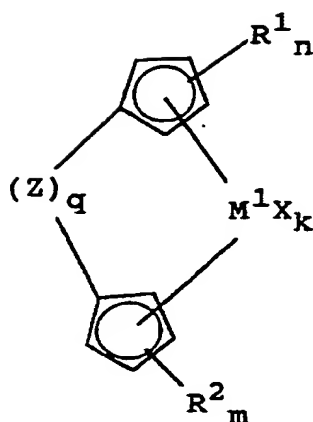
Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Mischung ist vorzugsweise das bei der Metallocensynthese direkt anfallende Rohprodukt. Das Rohprodukt kann aber auch vorbehandelt sein, z. B. mit Lösungsmitteln.

Unter dem Begriff "organometallisches Nebenprodukt" werden alle organometallischen Verbindungen verstanden, die das gleiche Metall enthalten wie das gewünschte Metallocen; an dieses Metall ist mindestens ein kohlenstoffhaltiger Ligand, insbesondere Π -Ligand, gebunden. Ausgenommen von dieser Definition ist das gewünschte Metallocen selbst, welches angereichert beziehungsweise gereinigt werden soll.

Beispielsweise fallen unter den Begriff "organometallisches Nebenprodukt" solche Metallocene, die Isomere des gewünschten Metallocens sind, andere Metallocene, die zum gewünschten Metallocen nicht isomer sind, organometallische Verbindungen, die bei der Metallocensynthese durch unvollständige Umsetzung entstehen, oligomere und polymere Umsetzungsprodukte, sowie Verbindungen die aus dem gewünschten Metallocen oder einem der vorgenannten Nebenprodukte durch Reaktion mit Verunreinigungen, wie Wasser, Alkoholen, Aminen, basischen Verbindungen, Luft oder durch thermische Zersetzung entstehen. Der Begriff "organometallisches Nebenprodukt" wird auch dann verwendet, wenn das gewünschte Metallocen in der Mischung nur zu einem geringen Teil (etwa kleiner als 50 Gewichtsprozent) enthalten ist und eine oder mehrere der als "organometallische Nebenprodukte" bezeichneten Bestandteile mengenmäßig überwiegen.

Das in der Mischung enthaltene Metallocen enthält mindestens ein Metallzentralatom, an das mindestens zwei Π -Liganden, z. B. Cyclopentadienylliganden gebunden sind. Bevorzugt sind chirale Metallocene. Darüber hinaus können weitere Substituenten, wie z. B. Halogen-, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl an das Metallzentralatom gebunden sein. Das Metallzentralatom ist bevorzugt ein Element aus der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere aus der IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, z. B. Zr oder Hf. Unter Cyclopentadienylligand sind unsubstituierte Cyclopentadienylreste und substituierte Cyclopentadienylreste wie Methylcyclopentadienyl, Indenyl, 2-Methylindenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl, Fluorenyl, Benzofluorenyl, Tetrahydrofluorenyl, Octahydrofluorenylreste zu verstehen. Die Π -Liganden, z. B. Cyclopentadienylliganden können unverbrückt oder verbrückt sein, wobei einfache und mehrfache Verbrückungen — auch über Ringsysteme — möglich sind. Die Bezeichnung Metallocen umfaßt auch Verbindungen mit mehr als einem Metallocenfragment, sogenannte mehrkernige Metallocene. Diese können beliebige Substitutionsmuster und Verbrückungsvarianten aufweisen. Die einzelnen Metallocenfragmente solcher mehrkerniger Metallocene können sowohl gleichartig, als auch voneinander verschieden sein. Beispiele solcher mehrkerniger Metallocene sind z. B. beschrieben in (EP-A-632063, JP-A-04/80214, JP-A-04/85310, EP-A-654476).

Besonders bevorzugt sind unverbrückte oder verbrückte Metallocene der Formel I,



wobei

M^1 ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Zr oder Hf,

R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, SiR^3 , worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder eine C_1-C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder zwei oder mehrere Reste R^1 können cyclisch so miteinander verbunden sein können, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, SiR^3 , worin R^3 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl sind, oder eine C_1-C_{30} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl, C_1-C_{12} -Alkoxy oder zwei oder mehrere Reste R^1 können cyclisch so miteinander verbunden sein können, daß die Reste R^1 und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

n gleich 5 für $q = 0$, und n gleich 4 für $q = 1$ ist,

m gleich 5 für $q = 0$, und m gleich 4 für $q = 1$ ist,

X gleich oder verschieden sind und ein Halogenatom oder einen kohlenwasserstoffhaltigen Rest mit 1–20 Kohlenstoffatomen bedeuten, z. B. C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Alkoxy oder C_6-C_{14} -Aryloxy,

k eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, wobei im Falle von $M^1 = Ti$, Zr oder Hf k bevorzugt gleich 2 ist,

Z eine strukturelle Brücke zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet, und q ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen $M^2R^4R^5$, worin M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R^4 und R^5 gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{14} -Aryl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)_2CH_2Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_2)_4Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, $o-C_6H_4$ oder $2,2'-(C_6H_4)_2$. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R^1 und/oder R^2 ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocene der Formel I, insbesondere solche in denen q gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten zusammen ein Ringsystem bilden können.

Die nachfolgenden Beispiele für Metallocene dienen der Illustration der vorliegenden Erfindung, haben aber keinen einschränkenden Charakter:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid

Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid

(Indenyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid

(3-Methyl-5-naphthylindenyl)(2,7-di-tert-butylfluorenyl)zirkoniumdichlorid

(3-Methyl-5-naphthylindenyl)(3,4,7-trimethoxyfluorenyl)zirkoniumdichlorid

(Pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

(Cyclopentadienyl)(1-octen-8-ylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

(Indenyl)(1-buten-4-ylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

- [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](3,4-benzofluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 15 naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
 25 Methylphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 30 Methylphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 35 Methylphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 40 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
 45 Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 50 Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 55 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 60 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 65 1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-1-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid
 1-Silacyclopentan-1-(2-methylindenyl)-1-(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid

1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	5
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)zirkoniumdichlorid	10
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-methyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid	15
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	20
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	25
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)zirkoniumdichlorid	30
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(4-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethoxy-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dibromo-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	35
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-diphenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(3-methylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(3-tert-butylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	40
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-[2,7-bis(3-buten-1-yl)-9-fluorenyl]zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(3-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid	45
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	50
Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoidindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid	55
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid	
1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	60
1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis[methylsilylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)(4,5-benzoidindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	65
1-[Methylsilylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid]-6-[ethylstannyl(cyclopentadienyl)-(fluorenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	
1,6-Disila-1,1,6,6-tetramethyl-1,6-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan	

- 1,4-Disila-1,4-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid]cyclohexan
 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(pentamethylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid)
 [1,4-Bis(9fluorenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylzirkoniumdichlorid)
 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylzirkoniumdichlorid)
 5 [1-(1-indenyl)-6-(2-phenyl-1-indenyl)-1,1,6,6-tetraethyl-1,6-disila-4-oxahexan]bis(tert-butylcyclopentadienylzir-
 koniumdichlorid)
 [1,10-Bis(2,3-dimethyl-1-indenyl)-1,1,10,10-tetramethyl-1,10-digermadecan]bis(2-methyl-4-phenylindenylzirkoni-
 umdichlorid)
 (1-Methyl-3-tert-butylcyclopentadienyl)(1-phenyl-4-methoxy-7-chlorofluorenyl)zirkoniumdichlorid
 10 (4,7-Dichlornindenyl)(3,6-dimesitylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Bis(2,7-di-tert-butyl-9-cyclohexylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 (2,7-Dimesitylfluorenyl)(2,7-bis(1-naphthyl)fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylbis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Dibutylstannylbis(2-methylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 15 1,1,2,2-Tetraethyl-disilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylfluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Propylen-1-(2-indenyl)-2-(9-fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 1,1-Dimethyl-1-silaethylenbis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl(5,6-dimethyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 20 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-(1-naphthyl)(7-phenyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-butyl(6,6-diethyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(3-tert-Butylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 [4-(1-Indenyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdichlorid
 Bis(cyclopentadienyl)hafniumdibromid
 25 Bis(indenyl)vanadiumdiiodid
 Bis(fluorenyl)scandiumchlorid
 (Indenyl)(fluorenyl)niobiumdiiodid
 (2-Methyl-7-naphthylindenyl)(2,6-di-tert-butylfluorenyl)titandichlorid
 (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydroindenyl)hafniumbromidchlorid
 30 (Cyclopentadienyl)(1-octen-8-ylcyclopentadienyl)hafniumdichlorid
 (Indenyl)(2-buten-4-ylcyclopentadienyl)titandichlorid
 [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](3,4-benzofluorenyl)niobiumdichlorid
 Bis(cyclopentadienyl)titandibromid
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandibromid
 35 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)scandiumchlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4,5-benzoinindenyl)niobiumdiiodid
 40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoinindenyl)titandiiodid
 Dimethylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoinindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoinindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdibromid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoinindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)scandiumchlorid
 45 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoinindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandibromid
 Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)hafniumdibromid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)niobiumdimethoxid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)vanadiumdimethoxid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid
 50 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)vanadiumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumbromidchlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid
 Methylphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)hafniumdichlorid
 55 Methylphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)titandichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)hafniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoinindenyl)hafniumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoinindenyl)vanadiumdiiodid
 60 Methylphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandiiodid
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoinindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromidchlorid
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoinindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromid
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoinindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdibromid
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoinindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdibromid
 65 Methylphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)titandichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethoxid
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)vanadiumdichlorid
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandichlorid

Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid	
Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiylbis(indenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid	5
Diphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	10
Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandiiodid	
Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdiiodid	
Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandibromid	
Diphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)titandibromid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromid	15
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdibromid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdibromid	
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid	20
1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)hafniumdimethoxid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methylindenyl)hafniumdibromid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethylindenyl)hafniumdimethoxid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandimethoxid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdichlorid	25
1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)scandiumchlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)titandichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1-(2-methylindenyl)-1-(4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	30
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)titanbromidchlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandibromid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)titandichlorid	
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)scandiumchlorid	35
1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(indenyl)scandiumchlorid	
Ethylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)hafniumdichlorid	40
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-indenyl)titanbromidchlorid	
Ethylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-methyl-1-indenyl)hafniumdimethoxid	
Ethylen-1,2-bis(2-methylindenyl)hafniumdiiodid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethylindenyl)hafniumdiiodid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdichlorid	45
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandibromid	
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandibromid	
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)scandiumchlorid	50
Ethylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid	55
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid	
Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2,2-bis(indenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)titandichlorid	60
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(4-phenyl-1-indenyl)titandichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(9-fluorenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethoxy-9-fluorenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdiiodid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dibromo-9-fluorenyl)titandiiodid	65
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-diphenyl-9-fluorenyl)hafniumdichlorid	
Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandichlorid	
Propylen-2-(3-methylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)hafniumdifluorid	

- Propylen-2-(3-tert-butylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)titandifluorid
 Propylen-2-(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandifluorid
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-[2,7-bis(3-buten-1-yl)-9-fluorenyl]hafniumdiiodid
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(3-tert-butyl-9-fluorenyl)titandibromid
 5 Propylen-2,2-bis(tetrahydroindenyl)hafniumdibromid
 Propylen-2,2-bis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-ethylindenyl)titandichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdichlorid
 10 Propylen-2,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[*e*]acenaphthylen-7-yliden)hafniumdichlorid
 Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandichlorid
 Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 15 Propylen-2-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)hafniumdichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandiiodid
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdiiodid
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandiiodid
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid
 20 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid]hexan
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandichlorid]hexan
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdichlorid]hexan
 25 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandichlorid]hexan
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdichlorid]hexan
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)(4,5-benzoindenyl)titandichlorid]hexan
 1-[Methylsilylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdichlorid]-6-[ethylstannyl(cyclopentadienyl)-(fluorenyl)titandichlorid]hexan
 30 1,6-Disila-1,1,6,6-tetramethyl-1,6-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafnium-diiodid]hexan
 1,4-Disila-1,4-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdiiodid]cyclohexan
 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(pentamethylcyclopentadienylhafniumdiiodid)
 [1,4-Bis(9-fluorenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylhafniumdichlorid)
 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienyltitandichlorid)
 35 [1-(1-indenyl)-6-(2-phenyl-1-indenyl)-1,1,6,6-tetraethyl-1,6-disila-4-oxahexan-bis(tert-butylcyclopentadienyl)titandibromid]
 [1,10-Bis(2,3-dimethyl-1-indenyl)-1,1,10,10-tetramethyl-1,10-digermadecan]bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdibromid
 (1-Methyl-3-tert-butylcyclopentadienyl)(1-phenyl-4-methoxy-7-chlorofluorenyl)titandichlorid
 40 (4,7-Dichloroindenyl)(3,6-dimesitylfluorenyl)titandichlorid
 Bis(2,7-di-tert-butyl-9-cyclohexylfluorenyl)hafniumdiiodid
 (2,7-Dimesitylfluorenyl)(2,7-bis(1-naphthyl)fluorenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilylbis(fluorenyl)titandichlorid
 Dibutylstannylbis(2-methylfluorenyl)hafniumdichlorid
 45 1,1,2,2-Tetraethyl-disilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylfluorenyl)titandichlorid
 Propylen-1-(2-indenyl)-2-(9-fluorenyl)hafniumdichlorid
 1,1-Dimethyl-1-silaethylenbis(fluorenyl)titandichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]titandifluorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl(5,6-dimethyltetrahydroindenyl)]hafniumdifluorid
 50 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-(1-naphthyl)(7-phenyltetrahydroindenyl)]titandichlorid
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-butyl(6,6-diethyltetrahydroindenyl)]hafniumdichlorid
 [4-(3-tert-Butylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]hafniumdibromid
 [4-(1-Indenyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]titandibromid

Unter dem Begriff "polares Extraktionsmittel" werden polare Lösungsmittel, Mischungen verschiedener polarer Lösungsmittel oder auch Mischungen eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel mit einem oder mehreren unpolaren Lösungsmitteln verstanden. Das polare Extraktionsmittel enthält 5—100 Vol.-%, bevorzugt 25—100 Vol.-%, besonders bevorzugt 60—100 Vol.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen des polaren Extraktionsmittels, eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel. Als polare Extraktionsmittel können z. B. protische, aprotische, organische und anorganische Lösungsmittel sowie deren Gemische eingesetzt werden.

Beispiele für polare Lösungsmittel sind Wasser, Ammoniak oder organische Lösungsmittel. Beispiele für organische Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, Amylalkohol, Isoamylalkohol, 1-Hexanol, 2-Hexanol, 3-Hexanol, 2-Methyl-2-pentanol, 2-Methyl-3-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 3-Heptanol, 4-Heptanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Methyl-3-hexanol, 4-Methyl-4-hexanol, 2-Methyl-4-hexanol, 4-Methyl-2-hexanol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, Phenol, Resorcin, 1-Phenylethanol, 2-Phenylethanol, 1-Phenyl-2-butanol, 3-Phenyl-1-butanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Ethylenglykol oder Glycerin, Amine wie Ethanolamin, Propanolamin, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Methylethylamin, Methylbutylamin, Propylamin, Dipropylamin, Tri-

propylamin, Diisopropylamin, Triisopropylamin, tert-Butylamin, 1,2-Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-ethylendiamin, Di(n-butyl)amin, Tributylamin, Anilin, N-Methylanilin, N,N-Dimethylanilin, Toluidin oder N,N-Dimethyltoluidin, Aldehyde wie Acetaldehyd, Butyraldehyd, Hexanal oder Propionaldehyd, Ketone wie Butanon, Aceton, Methylpropylketon oder Diethylketon, Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Pentansäure oder Hexansäure, Carbonsäureester wie Methylformiat, Ethylformiat, Propylformiat, Butylformiat, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester, Essigsäurebutylester, Propionsäuremethylester oder Propionsäurebutylester, Ether wie Dimethylether, Diethylether, Methylethylether, Dibutylether, Diisopropylether, Dioxan, Trioxan, Tetrahydrofuran, Heteroaromaten wie Furan, Pyrrol, Pyridin oder Thiophen, Carbonsäureamide wie Formamid, Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril, Halogenaromaten wie Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol oder Brombenzol, Alkylhalogenide wie Ethylbromid, Ethylchlorid, Ethylfluorid, Butylbromid, Butylchlorid, Methylchlorid oder Dichlormethan und Nitroverbindungen wie Nitromethan, Nitroethan, 1-Nitropropan, 2-Nitropropan, 1-Nitrobutan, 2-Nitrobutan, Nitrobenzol, 2-Nitrotoluol oder 3-Nitrotoluol.

Beispiele für unpolare Lösungsmittel sind Alkane wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan, 2-Methylbutan, Neopentan, Cyclopentan, Hexan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, Heptan, 2-Methylhexan, 3-Methylhexan, Cyclohexan, Octan, Isooctan, Nonan, Isononan oder Decan und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol.

Bevorzugte polare Extraktionsmittel sind Methanol, Ethanol, 2-Butanol, Isobutanol, Aceton, Dichlormethan, Methanol/Wasser, Ethanol/Wasser, 2-Butanol/Wasser, Isobutanol/Wasser, Pentan/Methanol, Pentan/Ethanol, Hexan/2-Butanol, Heptan/Isobutanol, Octan/Aceton oder Heptan/Toluol/Isobutanol. Dabei beträgt der Volumenanteil an polaren Lösungsmitteln zusammen 5 bis 100%, bevorzugt 25 bis 100%, besonders bevorzugt 60 bis 100%. Besonders bevorzugte polare Extraktionsmittel sind Ethanol, Isobutanol, Aceton, Heptan/Isobutanol, Heptan/Toluol/Isobutanol.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gehen ein oder mehrere organometallische Nebenprodukte (z. B. unerwünschte Isomere des gewünschten Metalloccens) in dem polaren Extraktionsmittel in Lösung (gegebenenfalls unter Zersetzung). Das gewünschte Metalloccen bleibt als Feststoff zurück und kann beispielsweise durch Filtration, Zentrifugieren oder Dekantieren isoliert werden. Auf diese Weise gelingt es, unter Einsatz relativ kleiner Extraktionsmittelmengen in kurzer Zeit die unerwünschten Nebenprodukte schonend vom gewünschten Metalloccen abzutrennen. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch hohe Raum-Zeit-Ausbeute aus. Außerdem lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren die Abtrennzeiten (z. B. Filtrationszeiten) stark reduzieren, so daß auch große Metalloccenmengen einfach, schnell und kostengünstig angereichert beziehungsweise gereinigt werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Isomerentrennung von Metalloccenen, z. B. bei der Reinigung chiraler Metalloccene zur Abtrennung der meso-Form von der racemischen Form.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so durchgeführt werden, daß das bei der Metalloccen-Synthese anfallende Rohprodukt, enthaltend ein Metalloccen und mindestens ein organometallisches Nebenprodukt, bei Temperaturen zwischen -50 und $+100^{\circ}\text{C}$, bevorzugt zwischen -10 und $+60^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt zwischen 0 und $+40^{\circ}\text{C}$ in einem polaren Extraktionsmittel suspendiert und kräftig durchmischt wird. Das polare Extraktionsmittel besteht aus mindestens einem polaren Lösungsmittel oder aus einer Mischung verschiedener polarer Lösungsmittel oder aus einer Mischung eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel und eines oder mehrerer unpolarer Lösungsmittel. Das Rohprodukt kann direkt mit dem polaren Extraktionsmittel behandelt werden. Falls eine Mischung polarer und gegebenenfalls unpolarer Lösungsmittel verwendet werden soll, können die einzelnen Lösungsmittel auch nacheinander mit dem Rohprodukt in Kontakt gebracht werden, beispielsweise zuerst die unpolaren, dann die polaren Lösungsmittel oder umgekehrt. Während der Kontaktzeit mit dem polaren Extraktionsmittel, die zwischen 1 min und 3 Tagen, bevorzugt 5 min und 24 Stunden, besonders bevorzugt 10 min und 6 Stunden betragen kann, gehen die organometallischen Nebenprodukte (gegebenenfalls unter Zersetzung) in Lösung. Anschließend wird der zurückbleibende Feststoff von der Lösung getrennt, z. B. durch Filtration, Zentrifugation, Dekantieren. Dabei werden die organometallischen Nebenprodukte (z. B. Isomere des gewünschten Metalloccens, Ligandreste, Ligandbruchstücke oder oligomere Nebenprodukte) abgetrennt. Das als Feststoff erhaltene Produkt enthält das gewünschte Metalloccen im Überschuß. Das erfindungsgemäße Verfahren führt im allgemeinen zu einer Abreicherung der organometallischen Nebenprodukte in der mit dem polaren Extraktionsmittel behandelten Mischung unter 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des in fester Form erhaltenen Produkts. Es können auch Abreicherungsgrade von unter 0,5 Gew.-% organometallischer Nebenprodukte erzielt werden, insbesondere durch ein- oder mehrfaches Wiederholen der Behandlung der Mischung mit einem polaren Extraktionsmittel.

Die folgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung haben jedoch keinen limitierenden Charakters. Das rac/meso-Verhältnis wurde durch ^1H -NMR-Spektroskopie (Signale bei 2,8 ppm) bestimmt.

Beispiel 1

Eine Suspension, enthaltend 5,0 g Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium-dichlorid (rac/meso-Mischung im Verhältnis 1/1), 30 ml Heptan und 30 ml Aceton, wird 30 min bei 25°C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Der Rückstand wird mit 10 ml Heptan gewaschen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute an Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid beträgt 1,75 g (35%) (rac/meso-Verhältnis = 11/1).

Beispiel 2

Eine Suspension, enthaltend 5,0 g Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium-dichlorid (rac/meso-Mischung im Verhältnis 1/1) und 20 ml Isobutanol, wird 30 min bei 25 °C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Der Rückstand wird mit 10 ml Heptan gewaschen und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute an Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid beträgt 1,9 g (38%) (rac/meso-Verhältnis = 11/1).

Patentansprüche

1. Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei der Metallocensynthese anfallen, wobei eine Mischung, enthaltend ein Metallocen und eines oder mehrere organometallische Nebenprodukte, mit einem polaren Extraktionsmittel behandelt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Mischung das bei der Metallocensynthese anfallende Rohprodukt ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, worin das polare Extraktionsmittel 5—100 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen des polaren Extraktionsmittels, eines oder mehrerer polarer Lösungsmittel enthält.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die organometallischen Nebenprodukte auf weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des in dem Verfahren erhaltenen Produkts, abgereichert werden.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Mischung die racemische Form und die meso-Form eines Metallocens enthält.
6. Verwendung eines polaren Extraktionsmittels zur Abreicherung von organometallischen Nebenprodukten in Produktgemischen, die bei der Metallocensynthese anfallen.